

CA1 EP 53076E01

Canada, EPS, APCD.

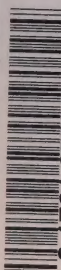
Report EPS 1-AP-76-1

STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:

MEASUREMENT OF EMISSIONS OF MERCURY FROM MERCURY CELL

CHLOR-ALKALI PLANTS, 1976.

CA 1 EP53076E01



3 1761 05686538 9

Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Emissions of Mercury from Mercury Cell Chlor-Alkali Plants



Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-76-1

Air Pollution
Control Directorate
November 1976

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.



Fisheries and
Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Pêches
et Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Standard Reference Methods
for Source Testing:
Measurement of Emissions of
Mercury from Mercury Cell
Chlor-Alkali Plants

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-76-1

Air Pollution Control
Directorate
November 1976

Errata

Page 14, line 3: For .024
read 2.4×10^{-5}

Page 14, line 13: For .024
read 2.4×10^{-5}

Méthodes uniformes de référence
pour le contrôle à la source
des émissions de mercure par
les fabriques de chlore

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-76-1

Direction générale de la lutte
contre la pollution atmosphérique
Novembre 1976

Errata

Page 14, ligne 11: Pour 0.024
lire 2.4×10^{-5}

Page 14, ligne 22: Pour 0.024
lire 2.4×10^{-5}

**STANDARD REFERENCE METHODS FOR SOURCE TESTING:
MEASUREMENT OF EMISSIONS OF MERCURY FROM MERCURY
CELL CHLOR-ALKALI PLANTS**

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Report EPS 1-AP-76-1

November 1976

FOREWORD

The methods described in this report, are used in conjunction with those described in Report EPS 1-AP-74-1, to determine the rate of mercury emission from mercury cell chlor-alkali plants.



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056865389>

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
FOREWORD	i
LIST OF FIGURES	iv
1 PRINCIPLE	1
2 APPLICATION	1
3 RELIABILITY	1
3.1 Specificity	1
3.2 Sensitivity	1
3.3 Accuracy	1
4 APPARATUS	1
4.1 Sampling Train	1
4.2 Sample Recovery and Analysis	2
5 REAGENTS	5
5.1 Sampling	5
5.2 Sample Recovery and Analysis	5
6 PROCEDURE	7
6.1 Sources Confined to Ducts or Stacks	7
6.2 Sampling Within the Cell Room Ventilation System	10
6.3 Sample Recovery and Analysis	10
7 CALCULATIONS	11
7.1 Dry Gas Volume	11
7.2 Average Mercury Concentration	12
7.3 Moisture Content	12
7.4 Average Volumetric Flow Rate	13
7.5 Emission Rate	14
REFERENCES	15

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1 MERCURY SAMPLING TRAIN	3
2 TYPICAL MERCURY SAMPLING MANIFOLD	4
3 SCHEMATIC OF FLAMELESS ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS SYSTEM	6
4 MOISTURE ANALYSIS DATA SHEET	8
5 MERCURY SAMPLING DATA SHEET	9

1 PRINCIPLE

Gaseous effluent containing mercury is extracted from a point within a stack, duct or ventilator. The mercury is collected from the stream by impingement in an acid permanganate solution and converted to the oxidized mercury (II) form. Mercury (II) is then reduced to elemental mercury, aerated from the solution, and measured by flameless atomic absorption.

2 APPLICATION

The method is used to determine the rate of mercury emission in the following gas streams:

- (a) ventilation gases from the cell room ,
- (b) hydrogen stream ,
- (c) end-box ventilation stream ,
- (d) gases exhausted from retorts used to recover mercury-contaminated waste .

3 RELIABILITY

3.1 Specificity

The method is specific for mercury in the chlor-alkali plant gas streams detailed in Section 2.

3.2 Sensitivity

The sensitivity of the method is 10 ng of mercury in the aeration system. This is equivalent to a concentration of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, based on a 4-h sampling period at 1 l/min and a 10-ml aliquot of collecting solution.

3.3 Accuracy

The accuracy of the mercury collection and concentration measurement method is $\pm 5\%$. For the actual period of flow measurement, the volumetric flow rate is accurate to within $\pm 10\%$.

4 APPARATUS

4.1 Sampling Train (Figure 1)

4.1.1 Impingers. Four Greenburg-Smith impingers are connected in series using ball and socket U-connectors and clamps. The second, third and fourth impingers are modified by replacing the tip and

impaction plate of the standard design with a 1/2-in. I.D. glass tube extending to within 1/2 in. of the flask bottom. The first impinger has the standard tip and impaction plate. Inlet and outlet connectors are ball and socket type with 1/2-in. I.D. tubing.

4.1.2 Control Valve. A needle valve or equivalent is used to control the sample flow rate.

4.1.3 Pump. A leak-free, vacuum pump is used to withdraw the gas sample.

4.1.4 Dry Gas Meter. A dry gas meter calibrated to within $\pm 1\%$ and equipped with a temperature indicator, is used to determine sample volume.

4.1.5 Rate Meter. A calibrated rotameter or equivalent with a range of 0-5 l/min is required to measure sample flow rate.

4.1.6 Probe.

4.1.6.1 Stack Sampling. When sampling within a confined source such as the stack from a hydrogen stream or end-box ventilation stream, a suitable probe can be made from stainless steel tubing or other material which does not absorb significant amounts of mercury. This is connected to the impinger train using the minimum amount of teflon tubing required to join the probe to the glass sampling-train inlet.

4.1.6.2 Cell Room Sampling. If the ventilation air leaving the cell room is confined to ducts or stacks a suitable probe may be made according to section 4.1.6.1; however, if ventilation is via large, unconfined vents or roof-top openings, a multipoint sampling manifold system is required. Such a system, illustrated in Figure 2, can be made from ABS piping or other suitable material. Maintain the system at or above the ventilation air temperature.

4.1.7 Air-Flow Measuring Device. A calibrated standard or S-type pitot tube is used. If the air-flow velocity is below 10 ft/s a calibrated vane anemometer or other suitable low-flow measuring device is required.

4.1.8 Barometer. A barometer, capable of measuring atmospheric pressure to within ± 1 mm Hg, is required.

4.1.9 Temperature Gauge. A thermocouple or equivalent, capable of measuring temperatures to within 1.5% of the minimum temperature of the process gas, is required.

4.1.10 Differential Pressure Gauge. An inclined manometer or equivalent, capable of measuring pitot tube velocity pressure to within 0.005 in. of H_2O , is required.

4.2 Sample Recovery and Analysis

4.2.1 Wash Bottles.

4.2.2 Volumetric Flasks. 100, 250, 500 and 1000 ml capacity.

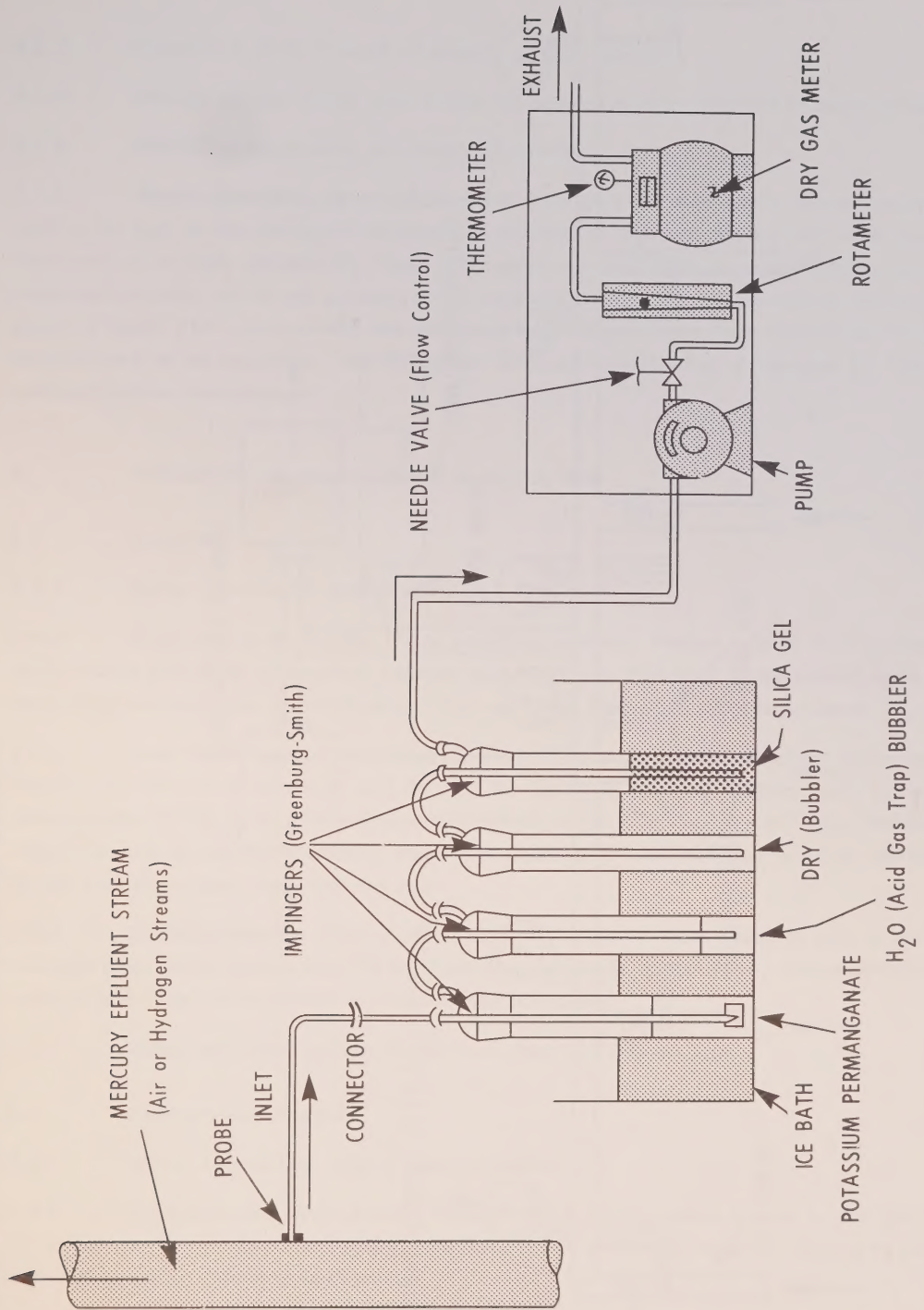


FIGURE 1 MERCURY SAMPLING TRAIN

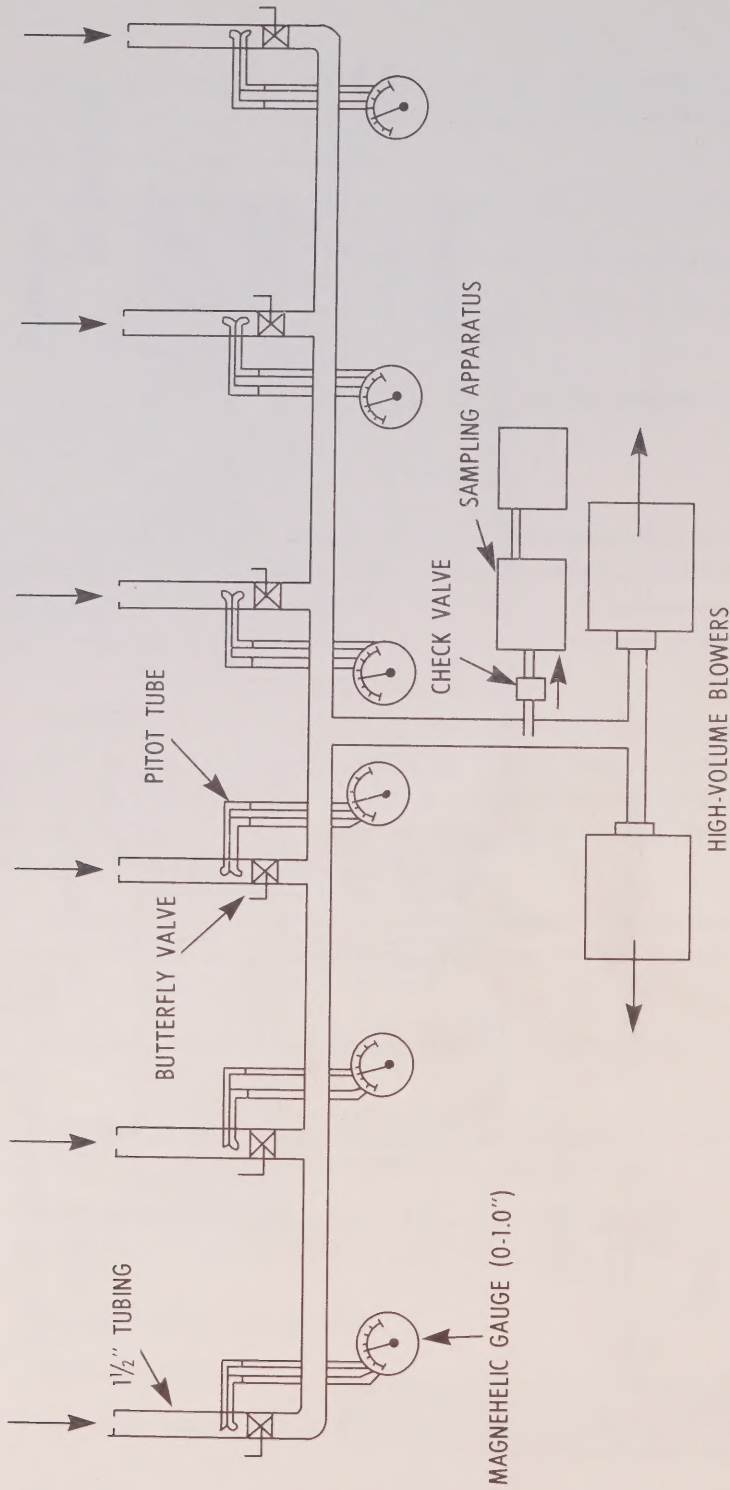


FIGURE 2 TYPICAL MERCURY SAMPLING MANIFOLD

4.2.3 Pipettes. 1, 2, 3, 4 and 5 ml capacity.

4.2.4 Storage Bottles. Amber glass bottles are required to store recovered impinger samples.

4.2.5 Miscellaneous. Beakers and graduated cylinders.

4.2.6 Atomic Absorption Spectrophotometer. A portable unit used only for mercury analysis is used in the field. A research-grade instrument, if available on site, can also be used. Both types of instrument are available commercially. Figure 3 is a schematic diagram of the analysis system including a spectrophotometer, optical cell, pumping system and sample bottle (1). The dimensions and materials shown in Figure 3 are recommended and equipment which departs from these specifications must be demonstrated to be equivalent. This equipment is usually available as a complete kit from the spectrophotometer manufacturer.

5 REAGENTS (All reagents should be mercury free)

5.1 Sampling

5.1.1 Water. Deionized or distilled water.

5.1.2 Sulphuric Acid. (Caution: Wear protective eyewear). Prepare a 20% (v/v) solution by slowly adding 208 ml of concentrated sulphuric acid (H_2SO_4) to 750 ml of cooled distilled water. Stir slowly with continued cooling and dilute to a final volume of 1 litre at ambient temperature.

5.1.3 Acid Permanganate Absorbing Solution. Prepare 2% (w/v) potassium permanganate ($KMnO_4$) in 10% (v/v) sulphuric acid solution by dissolving 20 g of reagent-grade potassium permanganate in 500 ml of 20% sulphuric acid and diluting to a final volume of 1 litre. Prepare the amount required for one day's sampling. Place in an amber glass bottle and store in a cool, dark place. *Do not keep this reagent more than one day.*

5.1.4 Cleaning Solution. (Caution: Wear protective eyewear). Clean glassware prior to use with a solution prepared by slowly adding 35 ml of saturated potassium dichromate to 1 litre of concentrated sulphuric acid. This solution should be cooled during preparation.

5.1.5 Silica Gel. Indicating type, 6-16 mesh, dried at 175°C for 2 h.

5.2 Recovery and Analysis

5.2.1 Water. Deionized or distilled water is required.

5.2.2 Hydroxylamine Hydrochloride. Prepare a 15% (w/v) aqueous solution by dissolving 15 g of reagent-grade hydroxylamine hydrochloride ($NH_2OH.HCl$) in 80 ml of water and diluting to 100 ml with distilled water. Store in a wash bottle.

5.2.3 Stock Mercury Standard. Stock mercury solutions can be purchased commercially or prepared from mercury salts. A solution made by dissolving 1.3535 g of mercuric chloride (*poisonous*)

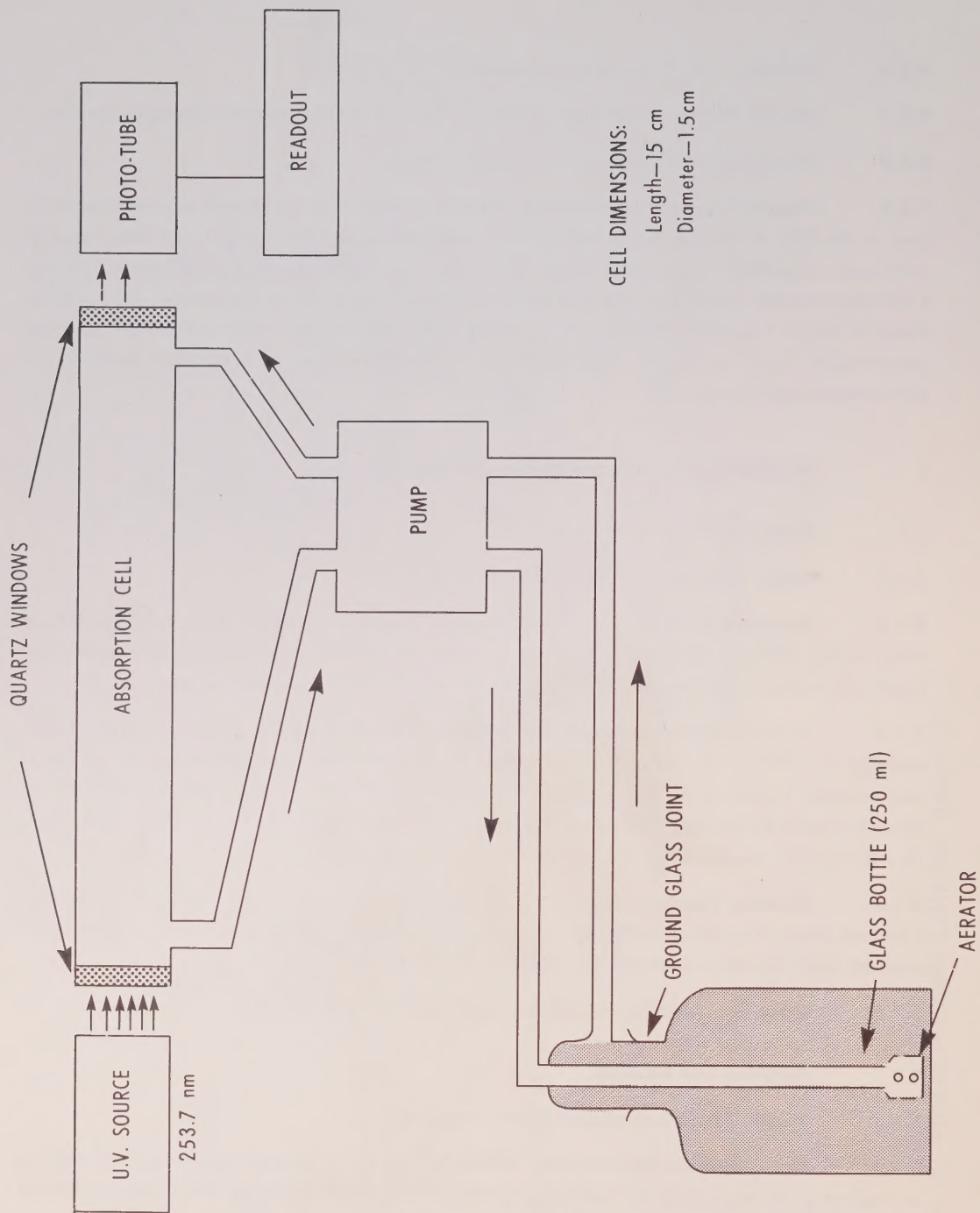


FIGURE 3 SCHEMATIC OF FLAMELESS ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS SYSTEM

in 50 ml concentrated nitric acid (HNO_3) and diluting to 1 litre contains 1,000 ppm mercury. This reagent, when stored in a glass container, can be considered stable for at least three months.

5.2.4 Intermediate Mercury Standard. Prepare a 10 ppm mercury standard in 1% (v/v) nitric acid by diluting 1 ml of the stock mercury standard to 100 ml with 1% (v/v) nitric acid. This reagent is stable for 1 week.

5.2.5 Sulphuric Acid. (Caution: Wear protective eyeware). Prepare a 2N solution by slowly adding 56 ml of concentrated sulphuric acid to 900 ml of cooled water. Stir slowly with continued cooling and dilute to a final volume of 1 litre at ambient temperature.

5.2.6 Stannous Chloride. Prepare fresh daily a 10% (w/v) solution of stannous chloride (SnCl_2) in 2N sulphuric acid by dissolving 10 g of stannous chloride in 80 ml of 2N sulphuric acid and making up to 100 ml with 2N sulphuric acid.

6 PROCEDURE

6.1 Sources Confined to Ducts or Stacks

6.1.1 Preparation of Sampling Train. Wash all glass sampling train components carefully with cleaning solution (5.1.4). Rinse well with distilled water. Add 200 ml of absorbing solution (5.1.3) to the first Greenburg-Smith impinger. Place approximately 200 ml of water in the second impinger as an acid scrubber. Leave the third impinger empty to buffer against acid or water carry-over. Place 200 g of silica gel in the fourth impinger to protect the pump and drytest meter. Weigh the impingers to 0.5 g and record this information on the moisture data chart, Figure 4. Assemble the train as shown in Figure 1. Leak check the sampling train at the sampling site by plugging the inlet to the first impinger and pulling 250 mm Hg vacuum. A leakage rate not greater than 1% of the sampling rate is acceptable.

6.1.2 Sample Collection. Using a barometer, measure the atmospheric pressure at the sample site to within 1 mm Hg. Turn on the pump and sample at a rate proportional to the stack gas velocity, maintaining the flow rate in the sample train between 1 to 3 l/min. Take readings at least every 15 min and when significant changes in stack conditions necessitate adjustments in sample flow rate. The dry gas meter outlet must be vented to the outside when sampling the hydrogen stack. Record the data required for each run in the table shown in Figure 5. When the desired sampling time has elapsed turn off the pump and record the final readings. Remove the probe from the stack and disconnect it from the sampling train.

6.1.3 Stack Gas Velocity and Volumetric Flow Rate. The average stack gas velocity and average volumetric flow rate are determined according to the procedures specified in Report EPS 1-AP-74-1, Method B. When applying this method, the dry molecular weight of the hydrogen stream is assumed to be 2.016. Similarly, if the gas stream is substantially air, assume a dry molecular weight of 28.96.

Plant _____

Location _____

Test _____

Date _____

Test conducted by _____

Impinger number	Contents	Weight (g)
1	Potassium permanganate	final _____ initial _____
2	Water	final _____ initial _____
3	Dry	final _____ initial _____
4	Silica gel	final _____ initial _____

Total moisture (V_{lc}) _____ g

FIGURE 4 MOISTURE ANALYSIS DATA SHEET

PLANT _____ AMBIENT TEMPERATURE _____ °C
LOCATION _____ AMBIENT PRESSURE _____ mm Hg
TEST NO. _____ STACK PRESSURE _____ mm Hg
DATE _____
START TIME _____

Sample (min)	Meter Volume (m ³)	Meter Temp. (°C)

FIGURE 5 MERCURY SAMPLING DATA SHEET

6.2 Sampling Within the Cell Room Ventilation System

6.2.1 Preparation of Collection Train. Prepare the sample collection train according to Section 6.1.1.

6.2.2 Sample Collection. The diversity and uniqueness of the ventilation systems which exist in the chlor-alkali industry preclude the preparation of an acceptable sample collection procedure to cover all systems. The system designed to sample each ventilation system must be approved by the appropriate regulatory agency.

Once the sample collection program has been approved, sample collection is conducted according to Section 6.1.2.

6.2.3 Cell Room Air Velocity and Volumetric Flow Rate. The velocity and hence the volumetric flow rate of the cell room ventilation air is determined using the procedures and apparatus specified in Report EPS 1-AP-74-1, Method B, providing that the exiting air is confined to a duct and the air velocity exceeds 10 ft/s.

If the ventilation system is relatively unconfined and the air velocity is less than 10 ft/s, a low-flow measuring device such as a vane anemometer must be used. The total number of traverse points and the frequency of traversing must be approved by the appropriate regulatory agency.

The volumetric flow rate is calculated from the average of these velocity measurements and the total ventilation outlet area, according to Section 7.4.

6.3 Sample Recovery and Analysis

6.3.1 Samples. Transport the impinger train to an uncontaminated area. Determine the change in volume of the solutions in the first three impingers gravimetrically to within 0.5 g and record the results on the moisture data sheet, Figure 4. Similarly, record the weight of the silica gel in the last impinger. Reduce the excess permanganate immediately prior to atomic absorption analysis by slowly adding hydroxylamine hydrochloride (5.2.2) directly to the first impinger and gently swirling until decolorized. Transfer the contents of this impinger to a 250-ml volumetric flask, rinse the impinger and connecting glassware with distilled water, add the washings to the flask and dilute to the mark with distilled water. ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS MUST BE COMPLETED WITHIN 1/2H OF THE ADDITION OF HYDROXYLAMINE.

6.3.2 Standards. To prepare the standard curve, add 80 ml of acid permanganate (5.1.3) to a 100-ml volumetric flask, add 1 ml of the 10 ppm mercury standard (5.2.4), add enough hydroxylamine (5.2.2) to decolorize the solution and make up to volume with distilled water. *Caution: Heat is generated and gas is evolved when the contents of the flask are mixed.* Invert slowly and mix carefully. Use this standard within 1/2 h of preparation to calibrate the atomic absorption unit. A 1-ml aliquot contains 100 ng of mercury, a 2 ml aliquot contains 200 ng, etc. Five points, each representing the mean of duplicate

determinations, covering the range 0-500 ng/ml produce a linear response. Prepare a reagent blank by following the above analytical procedure (6.3.2), omitting the addition of the mercury. The absorbance of a reagent blank using a 10-ml aliquot should be <0.008.

The aeration procedure described below applies to both standards (6.3.2) and samples (6.3.1). Pipet an aliquot (usually 1 ml) of sample into the sample bottle used for aeration and dilute to 100 ml with water. Rapidly add 5 ml of stannous chloride reagent (5.2.6) using a graduated cylinder or dispenser. Immediately close the analysis system by placing the aerator in the sample bottle. Aerate the sample at 3 l/min and record the maximum absorbance at 253.7 nm. Between samples, run a reagent blank to ensure that the analysis system has been purged of mercury by the circulating air.

7 CALCULATIONS

7.1 Dry Gas Volume

Correct the sample volume measured by the dry gas meter to reference conditions (25°C and 760 mm Hg) using Equation 1.

$$\begin{aligned}
 (1) \quad (V_m)_{\text{ref}} &= V_m \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T_m} \right) \left(\frac{P_{\text{bar}}}{P_{\text{ref}}} \right) \\
 &= 0.392 \left(\frac{^{\circ}\text{K}}{\text{mm Hg}} \right) \left(\frac{V_m P_{\text{bar}}}{T_m} \right)
 \end{aligned}$$

where

$(V_m)_{\text{ref}}$	- volume of gas sample through dry gas meter at reference conditions, m^3
V_m	- volume of gas sample through dry gas meter at meter conditions, m^3
T_{ref}	- temperature, 298°K
T_m	- average absolute dry gas meter temperature °K
P_{bar}	- barometric pressure at the sampling site, mm Hg
P_{ref}	- reference pressure, 760 mm Hg
.392	- $T_{\text{ref}}/P_{\text{ref}}$, °K/mm Hg

7.2 Average Mercury Concentration

The concentration of mercury in each process stream is calculated in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ using Equation 2.

$$(2) \quad C_{\text{Hg}} = (M_a - M_b) \left(\frac{V_{\text{soln}}}{V_a} \right) \left(\frac{1}{(V_m)_{\text{ref}}} \right)$$

where

- C_{Hg} - average concentration of mercury on a dry basis at reference conditions of 760 mm Hg and 25°C, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- M_a - amount of mercury in aliquot, μg
- M_b - amount of mercury in blank, μg
- V_{soln} - total sample volume, usually 250 ml
- V_a - sample aliquot, volume, ml
- $(V_m)_{\text{ref}}$ - volume of gas sample passing through dry test meter at reference conditions (Equation 1), m^3

7.3 Moisture Content

Calculate the moisture content of the stack gases or the cell room ventilation air using Equations 3 and 4.

$$(3) \quad (V_w)_{\text{ref}} = V_{\text{lc}} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{R}{P_{\text{ref}}} \right)$$

$$(V_w)_{\text{ref}} = \left(1.36 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{g}} \right) V_{\text{lc}}$$

$$(4) \quad B_{\text{wo}} = \frac{(V_w)_{\text{ref}}}{(V_w)_{\text{ref}} + (V_m)_{\text{ref}}}$$

where

- $(V_w)_{\text{ref}}$ - volume of water vapour in the gas stream at reference conditions, m^3

- V_{Ic} – total increase in sample impinger weights (Figure 4), g
- R – gas constant, .0624 mm Hg m³/g-mole °K
- M_{H_2O} – molecular weight of water, 18g/g-mole
- B_{wo} – proportion by volume of water vapour in the gas stream

7.4 Average Volumetric Flow Rate

Use Equation 5 to calculate the volumetric flow rate:

$$(5) \quad Q = 3600 (V)_{avg} A (1-B_{wo}) \left(\frac{T_{ref}}{T_{avg}} \right) \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)$$

where

- Q – average volumetric flow rate on a dry basis at reference conditions, m³/h
- V_{avg} – average gas velocity, m/s
- A – total ventilation outlet or stack area, m²
- B_{wo} – proportion by volume of water vapour in the gas stream, Equation 4, dimensionless
- T_{ref} – reference temperature, 298°K
- T_{avg} – average gas temperature, °K
- P – absolute stack pressure, mm Hg
- P_{ref} – reference pressure, 760 mm Hg
- 3600 – conversion factor, s/h

NOTE: $(V)_{avg}$ is calculated by averaging the velocities measured at each traverse point. If the gas stream velocity is greater than 10 ft/s and is confined to a stack or duct, the velocity measurements are made using the methods of Report EPS 1-AP-74-1. If the stream is unconfined as is often the case in cell room ventilation systems, the velocity readings are measured directly at each traverse point using a suitable low-flow measuring device.

7.5 Emission Rate

Calculate the mercury emission rate from the various sources using Equation 6.

$$(6) \quad ER_{Hg} = \frac{C_{Hg}}{Pd} Q \times .024$$

where

ER_{Hg} - mass emission rate of Hg from source, g/day/(1000 Kg of rated capacity for chlorine production)

C_{Hg} - average concentration of Hg on a dry basis at reference conditions, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Q - average volumetric gas flow rate on a dry basis at reference conditions, m^3/h

Pd - rated capacity for chlorine production, 1000 kg chlorine/day

.024 - conversion factor, h/day, $\mu\text{g}/\text{g}$

NOTE: If the average volumetric flow rate from any source is determined by Method B of Report EPS 1-AP-74-1, convert ft^3/h to m^3/h before applying Equation 6.

REFERENCES

1. Hatch, R.W. and Ott, W.L., "Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry". *Analytical Chemistry* 40:2085 (1968)

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports concernant les règlements, les codes et les accords décrivent les lignes de conduite législatives et administratives actuelles, appuyées par le Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte d'autres séries de rapports: politiques et planification; révision économique et technique; développement technologique; surveillance; exposés et mémoires découlant d'enquêtes publiques; évaluations et effets environnementaux.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements ayant trait aux rapports du Service à l'adresse suivante: Service de la protection de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

**MÉTHODES UNIFORMES DE RÉFÉRENCE POUR LE CONTRÔLE À LA SOURCE
DES ÉMISSIONS DE MERCURE PAR LES FABRIQUES DE CHLORE**

Direction générale de la pollution atmosphérique
Service de la protection de l'environnement

Rapport EPS 1-AP-76-1-F

novembre 1976

AVANT-PROPOS

Les méthodes décrites dans le présent rapport sont utilisées avec celles qui font l'objet du rapport EPS 1-AP-74-1 pour contrôler les émissions de mercure des fabriques de chlore utilisant les électrolyseurs au mercure.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
AVANT-PROPOS	i
LISTE DES FIGURES	iv
1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE	1
2 APPLICATIONS	1
3 FIABILITÉ	1
3.1 Sélectivité	1
3.2 Sensibilité	1
3.3 Exactitude	1
4 APPAREILLAGE	1
4.1 Dispositif d'échantillonnage	1
4.2 Récupération et analyse de l'échantillon	2
5 RÉACTIFS	5
5.1 Échantillonnage	5
5.2 Récupération et analyse de l'échantillon	5
6 MODE OPÉRATOIRE	7
6.1 Sources confinées dans les canalisations ou cheminées	7
6.2 Échantillonnage à l'intérieur du circuit d'aération de la salle d'électrolyse	9
6.3 Récupération et analyse des échantillons	9
7 CALCULS	11
7.1 Volume de gaz sec	11
7.2 Concentration de mercure	12
7.3 Teneur en humidité	12
7.4 Débit volumique	13
7.5 Quantité d'émissions	14
RÉFÉRENCES	15

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
1	DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE	3
2	SCHÉMA D'UN DISPOSITIF MULTITUBULAIRE POUR L'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE	4
3	SCHÉMA DE L'ANALYSEUR PAR ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME	6
4	FEUILLE DU BILAN DE L'HUMIDITÉ	8
5	FEUILLE DES DONNÉES DE L'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE	10

1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Un prélèvement est fait de la veine gazeuse contenant de la vapeur de mercure en un point précis à l'intérieur de la cheminée, de la canalisation ou de la bouche d'aération. Le mercure est extrait de l'échantillon par barbotage dans une solution acide de permanganate et oxydé en mercure (II). Ce dernier est ensuite réduit en mercure élémentaire, entraîné hors de la solution par aération et dosé par absorption atomique sans flamme.

2 APPLICATIONS

Cette méthode permet de doser le mercure des émissions suivantes:

- a) les gaz d'aération de la salle d'électrolyse
- b) l'hydrogène
- c) les gaz d'aération des collecteurs
- d) les gaz s'échappant des récupérateurs de mercure des déchets contaminés.

3 FIABILITÉ

3.1 Sélectivité

La méthode est sélective pour le mercure des émissions des fabriques de chlore mentionnées à la partie 2.

3.2 Sensibilité

La méthode est sensible à 10 ng de mercure dans le circuit d'aération, ce qui équivaut à une concentration de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fondée sur un prélèvement d'une durée de 4 heures à raison de 1 litre par minute et sur l'obtention d'une solution de 10 ml.

3.3 Exactitude

La méthode de prélèvement et de dosage est exacte à $\pm 5\%$. Pour la période réelle de mesure du débit, les chiffres obtenus pour le débit volumique sont exacts à $\pm 10\%$.

4 APPAREILLAGE

4.1 Dispositif d'échantillonnage (Figure 1)

4.1.1 Barboteurs (impingers). Quatre barboteurs Greenburg-Smith sont reliés en série à l'aide de joints à rotule en forme de U et de pinces. Les deuxième, troisième et quatrième barboteurs sont modifiés: leur base et la plaque d'impact sont remplacés par un tube de verre de 1/2 po D.I., introduit

jusqu'à un demi-pouce du fond. Seul le premier barboteur est fidèle au modèle ordinaire. Les joints d'entrée et de sortie (1/2 po D.I.) sont du type à rotule.

4.1.2 Vanne de réglage. À pointeau ou l'équivalent pour régler le débit de l'échantillon.

4.1.3 Pompe. Une pompe à vide, étanche, pour soutirer l'échantillon gazeux.

4.1.4 Compteur de gaz de type sec. Un compteur étalonné à $\pm 1\%$ et muni d'un indicateur de température sert à déterminer le volume de l'échantillon.

4.1.5 Débitmètre. Un rotamètre étalonné ou l'équivalent d'une capacité de 0 à 5 l/m pour mesurer le débit de l'échantillon.

4.1.6 Sonde.

4.1.6.1 Échantillonnage dans la cheminée. Pour l'échantillonnage dans une source confinée comme une cheminée où passent une veine d'hydrogène ou des gaz d'aération de collecteurs, un tube d'acier inoxydable ou d'un autre matériau n'absorbant pas de quantités notables de mercure fait une sonde convenable. Cette sonde est reliée à la tubulure d'admission en verre des barboteurs au moyen d'un tube de Teflon ayant la longueur minimale requise.

4.1.6.2 Échantillonnage de l'air de la salle d'électrolyse. Si l'air de ventilation de la salle d'électrolyse emprunte des canalisations ou cheminées étroites, on peut fabriquer une sonde convenable en suivant les indications données au paragraphe 4.1.6.1; cependant, si l'aération se fait par de grosses bouches d'air ou des ouvertures dans le toit, il faut alors installer un dispositif multitubulaire pour l'échantillonnage en plusieurs points (figure 2), lequel peut être construit avec des tubes en ABS ou tout autre matériau convenable. Il faut maintenir ce dispositif à la température de l'air d'aération ou à peu près.

4.1.7 Indicateurs de débit. On utilise un tube de Pitot ordinaire ou du type S étalonné. Si le débit de la veine d'air est inférieur à 10 pi/s, un anémomètre à moulinet étalonné ou tout autre appareil approprié pour la mesure des débits lents est nécessaire.

4.1.8 Baromètre. Un baromètre capable de mesurer la pression atmosphérique à ± 1 mm Hg.

4.1.9 Mesure de la température. Un thermocouple ou l'équivalent, capable de mesurer les températures avec une précision de 1,5% de la température absolue minimale du gaz rejeté, est obligatoire.

4.1.10 Manomètre différentiel. Un manomètre incliné ou l'équivalent, capable de mesurer dans le tube de Pitot la pression des gaz due à la vitesse, à 0,005 po de H₂O près.

4.2 Récupération et analyse de l'échantillon

4.2.1 Flacons laveurs.

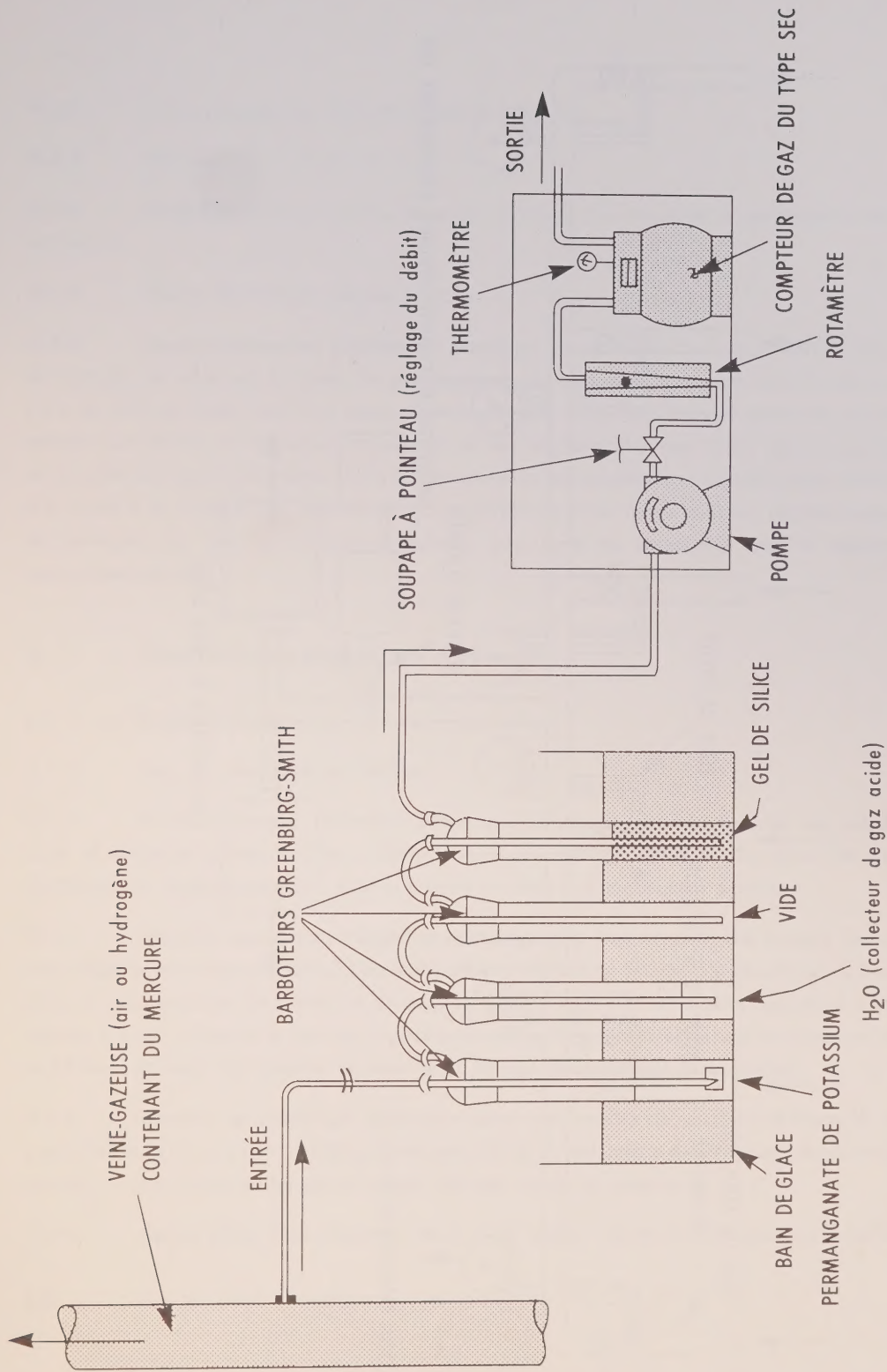


FIGURE 1 DISPOSITIF D'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE

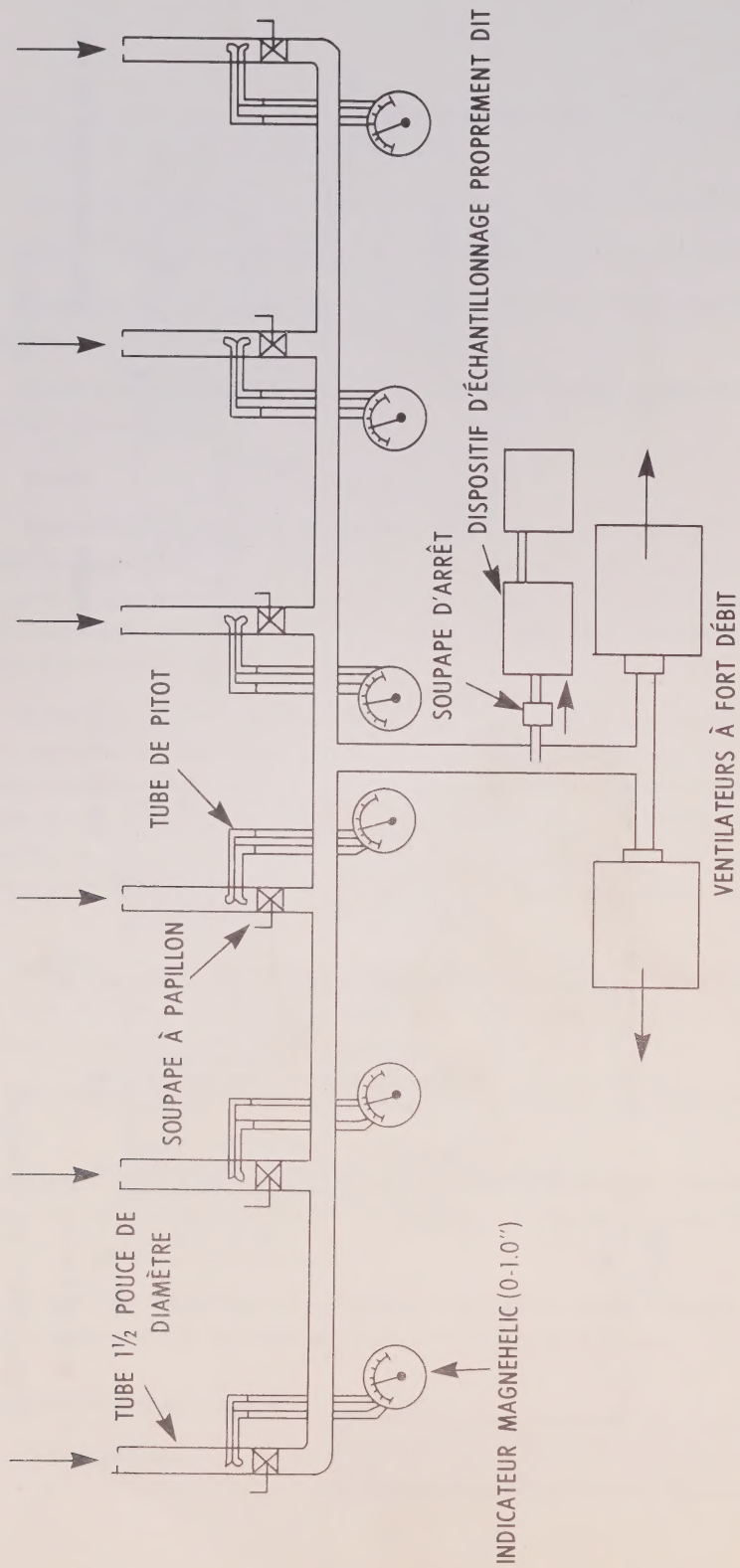


FIGURE 2 SCHÉMA D'UN DISPOSITIF MULTITUBULAIRE POUR L'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE

4.2.2 Fioles jaugées. De 100, 250, 500 et 1000 ml.

4.2.3 Pipettes. De 1, 2, 3, 4 et 5 ml.

4.2.4 Bouteilles de verre. Des bouteilles de verre brun pour conserver les échantillons retirés des barboteurs.

4.2.5 Divers. Béchers et cylindres gradués.

4.2.6 Spectrophotomètre d'absorption atomique. Un appareil portatif, qui ne sert qu'à l'analyse du mercure, est utilisé sur le terrain. On peut également se servir d'un instrument de laboratoire précis, s'il y en a un sur place. Ces deux types d'instrument sont disponibles dans le commerce. La figure 3 présente un schéma de l'analyseur comportant un spectrophotomètre, une cellule optique, une pompe et un contenant pour l'échantillon (1). Il est recommandé de respecter les caractéristiques mentionnées à la figure 3 et, à défaut du matériel décrit, l'appareillage utilisé devra avoir été reconnu équivalent. Normalement, on peut se procurer l'analyseur avec tous les accessoires chez le fabricant de spectrophotomètre.

5 RÉACTIFS (purs de toute trace de mercure)

5.1 Échantillonnage

5.1.1 Eau. Eau désionisée ou distillée.

5.1.2 Acide sulfurique. (Attention: porter des lunettes de sécurité.) Préparer une solution de 20% en volume en versant lentement 208 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) dans 750 ml d'eau distillée froide. Agiter lentement à froid et étendre à 1 litre à la température ambiante.

5.1.3 Solution absorbante d'acide de permanganate. Pour préparer une solution 2% p/v de permanganate de potassium ($KMnO_4$) dans une solution de 10% en volume d'acide sulfurique, dissoudre 20 g de permanganate de potassium de qualité "réactif" dans 500 ml d'acide sulfurique à 20% et étendre à 1 litre. Préparer la quantité requise pour une journée d'échantillonnage et conserver au frais et à l'obscurité dans une bouteille en verre brun. Ne pas conserver plus d'une journée.

5.1.4 Solution de nettoyage. (Attention: porter des lunettes de sécurité.) Nettoyer la verrerie avant l'emploi à l'aide d'une solution préparée avec 35 ml de bichromate de potassium saturé, lentement ajoutés à 1 litre d'acide sulfurique concentré. Refroidir durant la préparation.

5.1.5 Gel de silice. Type indicateur, de 6 à 16 "mesh", séché à 175°C pendant 2 heures.

5.2 Récupération et analyse de l'échantillon

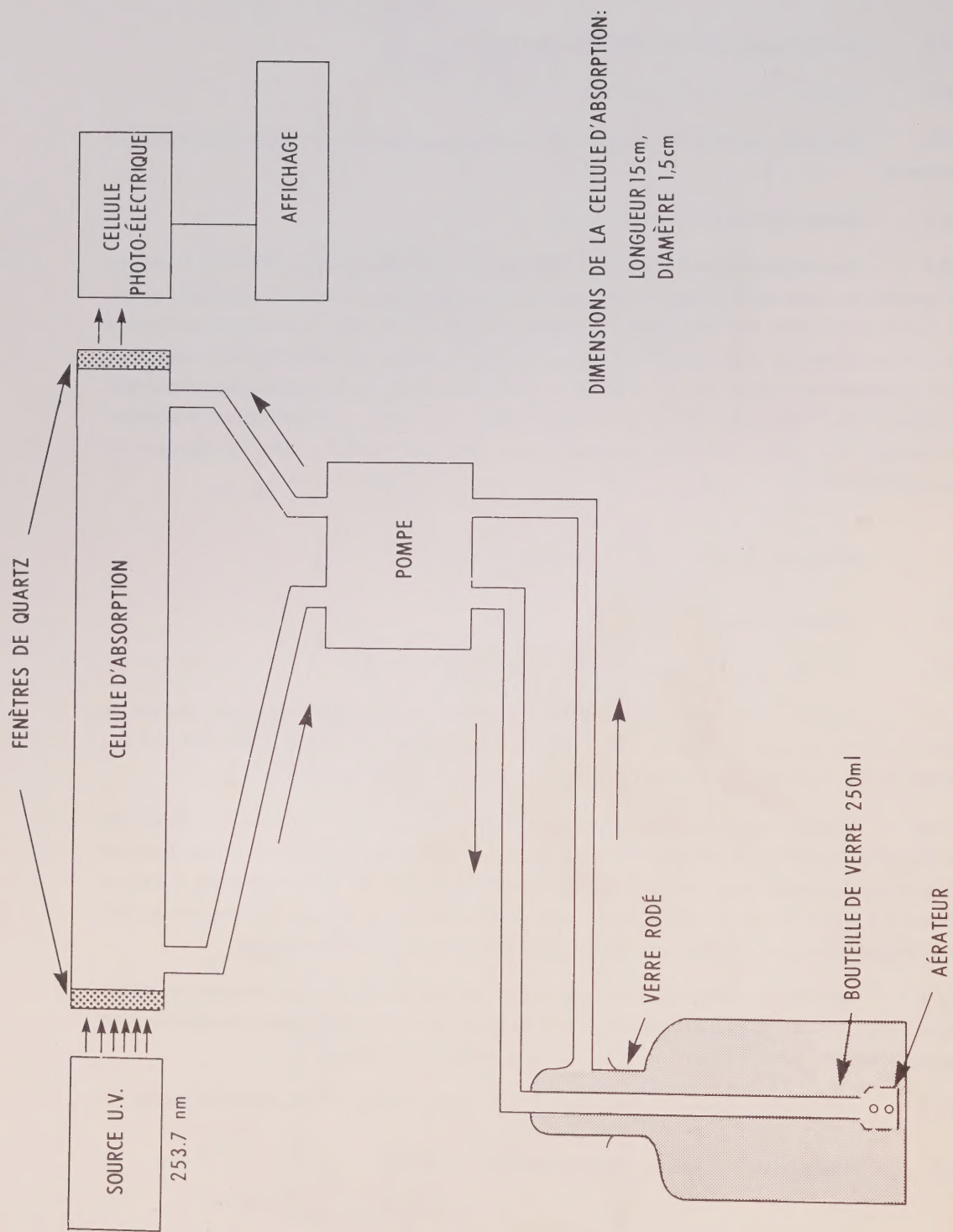


FIGURE 3. SCHÉMA DE L'ANALYSEUR PAR ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME

5.2.1 Eau. Désionisée ou distillée.

5.2.2 Chlorhydrate d'hydroxylamine. Pour en préparer une solution aqueuse de 15% p/v, dissoudre 15 g de chlorhydrate d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) de qualité "réactif" dans 80 ml d'eau et étendre à 100 ml avec de l'eau distillée. Conserver dans un flacon laveur.

5.2.3 Solution étalon mère de mercure (1000 p.p.m.) Il est possible de s'en procurer dans le commerce ou d'en préparer à partir de sels de mercure. On obtient un étalon de 1000 p.p.m. de mercure en dissolvant 1,3535 g de chlorure mercurique (poison) dans 50 ml d'acide nitrique (HNO_3) concentré en solution dans un ballon jaugé d'un litre et en ajustant au trait de jauge. Conservé dans le verre, cet étalon peut être considéré comme étant stable pendant au moins 3 mois.

5.2.4 Solution étalon fille de mercure (10 p.p.m.) Pour préparer une solution étalon de 10 p.p.m. dans de l'acide nitrique 1% en volume, diluer 1 ml de la solution étalon mère de 1000 p.p.m. à 100 ml avec de l'acide nitrique 1% en volume. L'étalon est stable pour une semaine.

5.2.5 Acide sulfurique (Attention: porter des lunettes de sécurité.) Préparer une solution 2N en versant lentement 56 ml d'acide sulfurique concentré dans 900 ml d'eau froide. Agiter lentement à froid et étendre à 1 litre à la température ambiante.

5.2.6 Chlorure stanneux. Préparer chaque jour une solution à 10% p/v de chlorure stanneux (SnCl_2) dans de l'acide sulfurique 2N en dissolvant 10 g de chlorure stanneux dans 80 ml d'acide sulfurique 2N et en étendant à 100 ml avec l'acide sulfurique 2N.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Les sources confinées dans des canalisations ou cheminées

6.1.1 Préparation du dispositif d'échantillonnage. Nettoyer avec soin toute la verrerie à l'aide de la solution de nettoyage (4.1.4). Bien rincer à l'eau distillée. Ajouter 200 ml de solution absorbante (5.1.3) dans le premier barboteur Greenburg-Smith. Verser environ 200 ml d'eau dans le deuxième barboteur pour laver la veine de son acide. Laisser vide le troisième barboteur, lequel servira à retenir l'eau ou l'acide qui aurait pu passer. Déposer 200 g de gel de silice dans le quatrième barboteur pour protéger la pompe et le compteur de gaz de type sec. Peser les barboteurs à 0,5 g près et consigner ces données sur la feuille du bilan de l'humidité, figure 4. Faire le montage du dispositif (figure 1). Vérifier la présence de fuites au poste d'échantillonnage en connectant la tubulure d'admission au premier barboteur et en créant un vide de 250 mm Hg. Un taux de fuite qui n'est pas supérieur à 1% du débit d'échantillonnage est acceptable.

6.1.2 Prélèvement des échantillons. À l'aide d'un baromètre, mesurer la pression atmosphérique au point d'échantillonnage à 1 mm de Mg près. Actionner la pompe et échantillonner à un débit proportionnel à celui du gaz dans la cheminée en le maintenant dans la plage de 1 à 3 l/m. Prendre des lectures toutes les 15 minutes au moins et lorsque des changements notables des conditions dans la cheminée nécessitent des réglages du débit. La sortie du compteur de gaz de type sec doit donner

Fabrique _____

Adresse _____

Contrôle _____

Date _____

Responsable du contrôle _____

N° du barboteur	Contenu	Masse (g)
1	Permanganate de potassium	finale _____ initiale _____
2	Eau	finale _____ initiale _____
3	Sec	finale _____ initiale _____
4	Gel de silice	finale _____ initiale _____

Teneur en humidité totale (V_{ic}) _____ g

FIGURE 4 FEUILLE DU BILAN DE L'HUMIDITÉ

vers l'extérieur lorsqu'on échantillonne la veine d'hydrogène. Inscrive les données se rapportant à chaque prélèvement sur le tableau de la figure 5. Lorsque la durée voulue du prélèvement est écoulée, arrêter la pompe et prendre note des lectures finales. Retirer la sonde de la cheminée et la déconnecter du dispositif.

6.1.3 Vitesse et débit volumique des gaz dans la cheminée. La vitesse et le débit volumique des gaz dans la cheminée sont déterminés à l'aide des méthodes décrites dans le rapport EPS 1-AP-74-1, méthode B. Lorsqu'on utilise cette méthode, le poids moléculaire à sec de l'hydrogène est, par convention, de 2,016. De même, si la veine est essentiellement composée d'air, le poids moléculaire à sec est de 28,96.

6.2 Échantillonnage à l'intérieur du circuit d'aération de la salle d'électrolyse

6.2.1 Préparation du dispositif d'échantillonnage. Préparer le dispositif selon les indications données au paragraphe 6.1.1.

6.2.2 Prélèvement des échantillons. La diversité et le caractère particulier des circuits d'aération de l'industrie du chlore interdisent l'emploi d'une méthode de prélèvement qui s'applique à tous les cas. Le dispositif conçu pour échantillonner chaque circuit d'aération doit être approuvé par l'organisme de réglementation approprié.

Une fois leurs modalités approuvées, les prélèvements se font comme il est mentionné au paragraphe 6.1.2.

6.2.3 Vitesse et débit volumique de l'air de la salle d'électrolyse. La vitesse et, par conséquent, le débit volumique de l'air d'aération de la salle d'électrolyse sont déterminés à l'aide des méthodes et appareils mentionnés dans le rapport EPS 1-AP-74-1, méthode B, à condition que l'air soit confiné dans un conduit et que sa vitesse dépasse 10 pi/s.

Si les conduits d'aération sont relativement gros et que la vitesse de l'air y est inférieure à 10 pi/s, il faut utiliser un débitmètre pour faibles débits tel qu'un anémomètre à moulinet. Le nombre total des points de mesure et leur densité doivent être approuvés par l'organisme de réglementation.

Le débit volumique est calculé à partir de la moyenne des résultats des mesures de la vitesse et de la section totale de la bouche d'air, selon les directives du paragraphe 7.4.

6.3 Récupération et analyse des échantillons

6.3.1 Échantillons. Transporter les barboteurs dans un endroit non contaminé. Peser les trois premiers pour déterminer les changements de volume de leur solution à 0,5 g près et consigner les résultats sur la feuille du bilan de l'humidité (figure 4). De même, enregistrer le poids du gel de silice dans le dernier barboteur. Réduire l'excès de permanganate juste avant l'analyse par absorption atomique en ajoutant lentement et directement du chlorhydrate d'hydroxylamine (voir 5.2.2) dans le premier barboteur et en agitant doucement jusqu'à décoloration. Transvaser son contenu dans une fiole jaugée de 250 ml, rincer le barboteur et ses joints avec de l'eau distillée, verser l'eau de rinçage dans la fiole

FABRIQUE _____ TEMPÉRATURE AMBIANTE _____ °C
ADRESSE _____ PRESSION AMBIANTE _____ mm Hg
CONTRÔLE N° _____ PRESSION DANS LA CHEMINÉE _____ mm Hg
DATE _____
DÉBUT DU CONTRÔLE _____

Échantillonnage (mn)	Volume lu (m ³)	Temp . lue (°C)

FIGURE 5 FEUILLE DES DONNÉES DE L'ÉCHANTILLONNAGE DU MERCURE

et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. L'ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DOIT ÊTRE TERMINÉE AU PLUS TARD UNE DEMI-HEURE APRÈS L'ADDITION DE L'HYDROXYLAMINE.

6.3.2 Solutions étalons filles diluées. Pour établir la courbe d'échantillonnage, verser 80 ml de permanganate acide (5.1.3) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 1 ml de la solution étalon de mercure à 10 p.p.m. (5.2.4), ajouter assez d'hydroxylamine (5.2.2) pour décolorer la solution et ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée. *Attention: il y a production de chaleur et de gaz lorsque le contenu de la fiole est brassé.* Inverser lentement et agiter avec soin. Utiliser cet étalon une demi-heure au plus tard après sa préparation pour étalonner l'appareil d'absorption atomique. Un volume de 1 ml contient 100 ng de mercure, 2 ml en contiennent 200 ng, etc. Cinq points, chacun étant la moyenne de deux dosages du même étalon, dans la gamme de 0 à 500 ng/ml, devraient donner une droite rectiligne. Préparer un "blanc" en suivant le mode opératoire ci-dessus (6.3.2), sans y ajouter de mercure. L'absorption d'un blanc de 10 ml devrait être inférieure à 0,008.

Le procédé d'aération décrit ci-dessous s'applique aux étalons (6.3.2) et aux échantillons (6.3.1). Transvaser à l'aide d'une pipette un volume de l'échantillon (habituellement 1 ml) dans la bouteille utilisée pour l'aération et étendre à 100 ml avec de l'eau. Ajouter rapidement 5 ml de la solution de chlorure stanneux (5.2.6) en utilisant un cylindre ou un récipient gradués. Fermer immédiatement le circuit d'analyse en plaçant l'aérateur dans la bouteille. Aérer à raison de 3 l/mn et enregistrer l'absorption maximale à 253,7 nm. Entre les échantillons, faire passer un blanc afin que le circuit soit purgé de toute trace de mercure.

7 CALCULS

7.1 Volume de gaz sec

Ramener le volume d'échantillon mesuré par le compteur de gaz de type sec aux conditions de référence (25°C et 760 mm de mercure) en utilisant l'équation 1:

$$(1) \quad (V_m)_{ref} = V_m \left(\frac{T_{ref}}{T_m} \right) \left(\frac{P_{bar}}{P_{ref}} \right) \\ = 0,392 \left(\frac{^{\circ}K}{mmHg} \right) \left(\frac{V_m P_{bar}}{T_m} \right)$$

où

$(V_m)_{ref}$ = le volume de l'échantillon gazeux mesuré par le compteur de gaz de type sec, ramené aux conditions de référence, en m³

V_m = le volume de l'échantillon gazeux réellement mesuré par le compteur de gaz de type sec, en m³

- T_{ref} = la température, 298°K
 T_m = la température moyenne absolue du compteur de gaz, en °K
 P_{bar} = la pression barométrique au poste d'échantillonnage, en mm Hg
 P_{ref} = la pression de référence, soit 760 mm Hg
 $0,392$ = T_{ref}/P_{ref} , en °K/mm Hg

7.2 Concentration de mercure

La concentration du mercure dans chaque veine gazeuse est calculée en g/m³, à l'aide de l'équation 2:

$$(2) \quad C_{Hg} = (M_a - M_b) \left(\frac{V_{soln}}{V_a} \right) \left(\frac{1}{(V_m)_{ref}} \right)$$

où

- C_{Hg} = la concentration de mercure, à sec et dans les conditions de référence (760 mm_{Hg} et 25°C), en µg/m³
 M_a = la quantité de mercure dans le volume d'échantillon dosé, en µg
 M_b = la quantité de mercure dans le blanc, en µg
 V_{soln} = le volume total de l'échantillon, habituellement 250 ml
 V_a = le volume d'échantillon dosé, en ml
 $(V_m)_{ref}$ = le volume de l'échantillon gazeux mesuré par le compteur sec dans les conditions de référence (équation 1), en m³

7.3 La teneur en humidité

Calculer la teneur en humidité des gaz de cheminée ou de l'air de ventilation de la salle d'électrolyse en utilisant les équations 3 et 4:

$$(3) \quad (V_w)_{ref} = V_{lc} \left(\frac{T_{ref} R}{M_{H_2O} P_{ref}} \right)$$

$$(V_w)_{ref} = \left(1,36 \times 10^{-3} \frac{m^3}{g} \right) V_{lc}$$

$$(4) \quad B_{wo} = \frac{(V_w)_{ref}}{(V_w)_{ref} + (V_m)_{ref}}$$

où

$(V_w)_{ref}$ = le volume de la vapeur d'eau dans la veine gazeuse, dans les conditions de référence, en m^3

V_{lc} = l'augmentation totale du poids des barboteurs (figure 4), en g

R = la constante des gaz, 0,0624 mm Hg $m^3/g\text{-mole } ^\circ K$

M_{H_2O} = le poids g-moléculaire de l'eau, 18g/g-mole

B_{wo} = la proportion volumique de la vapeur d'eau dans la veine gazeuse

7.4 Le débit volumique

Utiliser l'équation 5:

$$(5) \quad Q = 3600 (V)_m A (1-B_{wo}) \left(\frac{T_{ref}}{T_m} \right) \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)$$

où

Q = le débit volumique à sec dans les conditions de référence, en m^3/h

$(V)_m$ = la vitesse moyenne des gaz, en m/s

A = la section totale de la bouche d'aération ou de la cheminée, en m^2

B_{wo} = la proportion volumique de la vapeur d'eau dans la veine gazeuse (équation 4), sans dimension

T_{ref} = la température de référence, 298°K

T_m = la température moyenne du gaz, en °K

P = la pression absolue dans la cheminée, en mm Hg

P_{ref} = la pression de référence, 760 mm Hg

3600 = un facteur de conversion, s/h

NOTE: $(V)_m$ se calcule en faisant la moyenne des vitesses mesurées à chaque point de mesure. Si la vitesse de la veine est supérieure à 10 pi/s et si la veine est confinée dans une cheminée ou une canalisation, les vitesses sont mesurées à l'aide des méthodes décrites dans le rapport EPS 1-AP-74-1. Si la veine n'est pas confinée comme c'est souvent le cas dans les circuits d'aération des salles d'électrolyse, la vitesse est mesurée directement à chaque point de mesure à l'aide d'un appareil pouvant mesurer des débits faibles.

7.5 Quantité d'émissions

Calculer les émissions de mercure des diverses sources à l'aide de l'équation 6:

$$(6) \quad ER_{Hg} = \frac{C_{Hg}}{Pd} \quad Q \times 0,024$$

où

ER_{Hg} = la masse des émissions de Hg d'une source donnée en grammes par jour et par 1000 Kg de capacité de production théorique de chlore par la fabrique

C_{Hg} = la concentration de Hg, à sec et dans les conditions de référence, en $\mu g/m^3$

Q = le débit volumique des gaz, à sec et dans les conditions de référence, en m^3/h

Pd = la capacité théorique de production de chlore, en milliers de Kg/j

0,024 = le facteur de conversion, h/j $\mu g/g$

NOTE: Si on utilise la méthode B du rapport EPS 1-AP-74-1 pour mesurer le débit d'une source quelconque, il faut convertir les pi^3/h en m^3/h avant d'utiliser l'équation 6.

RÉFÉRENCE

Hatch, R.W. et, Ott, W.L., "*Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry*", *Analytical Chemistry* 40:2085 (1968).



Pêches
et Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Fisheries and
Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Méthodes uniformes de référence pour le contrôle à la source des émissions de mercure par les fabriques de chlore

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-76-1

Direction générale de la lutte
contre la pollution atmosphérique
Novembre 1976